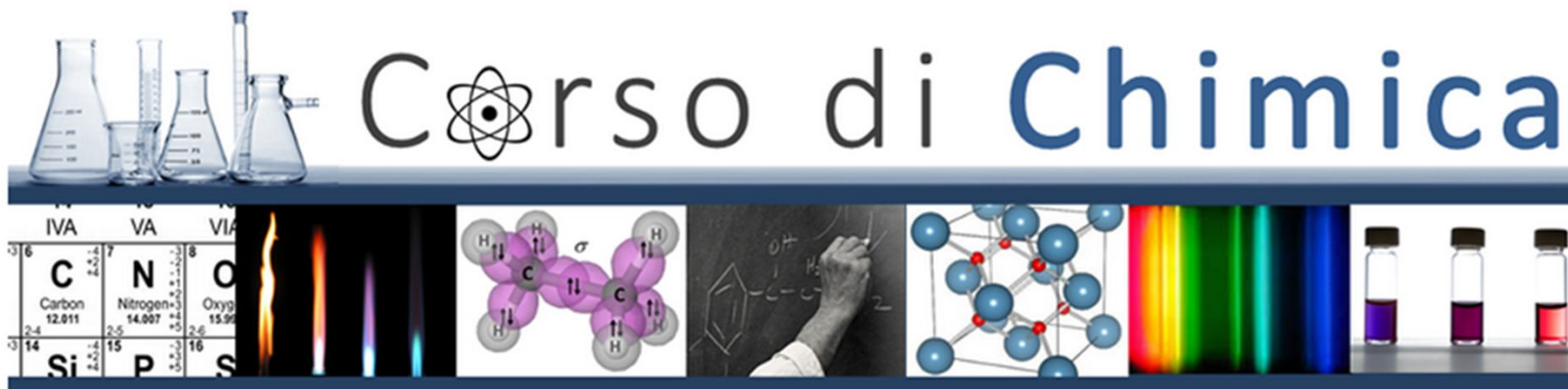




UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI DI TRIESTE

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

Dipartimento di Ingegneria ed Architettura



docente

Alois Bonifacio

(abonifacio@units.it)

Università di Trieste
2020-21
A. A.

Soluzioni e loro proprietà

le soluzioni

soluzione

*miscela fisicamente omogenea
di due o più sostanze, la cui
separazione è realizzabile
mediante cambiamenti fisici*



soluto e solvente: tipi di soluzioni

soluto

*componente presente in
quantità minore*

solvente

*componente presente in
quantità maggiore;*

- **soluzioni gassose**

- gas in gas (miscele gassose)

- ✓ **soluzioni liquide**

- ✓ gas in liquido (CO_2 in H_2O)
- ✓ liquido in liquido (etanolo in H_2O)
- ✓ solido in liquido (NaCl in H_2O)

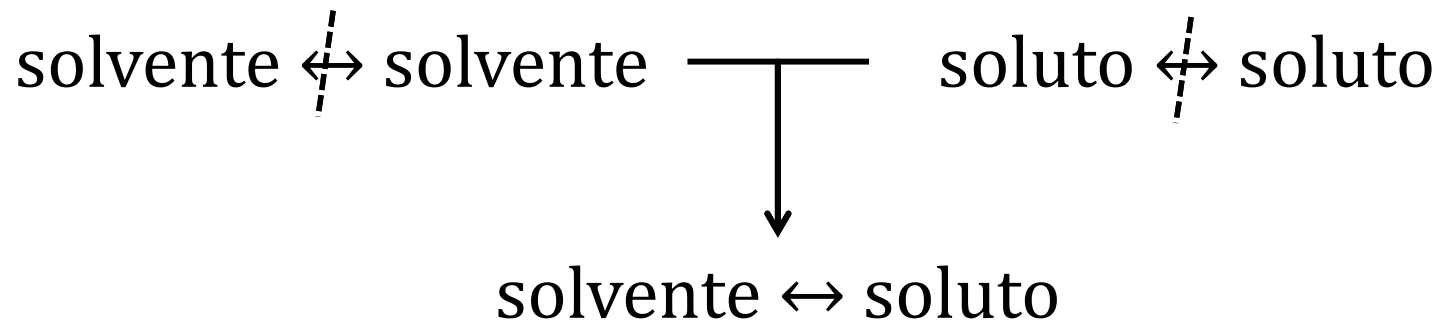
- **soluzioni solide**

- gas in solido (H_2 in Pd)
- liquido in solido (amalgame di Hg)
- solido in solido (leghe metalliche)

meccanismi di dissoluzione

principi generali

- *il solvente deve essere in grado di formare legami intermolecolari con le molecole/ioni/atomi di soluto*
- *le energie di legame solvente-solvente, solvente-soluto e soluto-soluto devono essere comparabili*

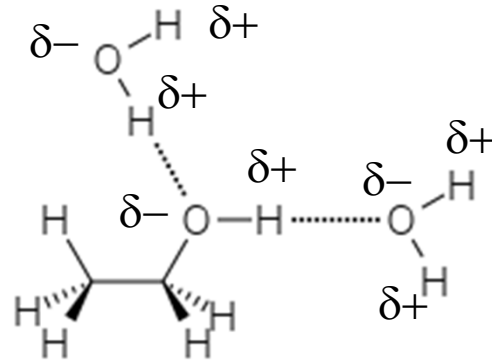


solidi "covalenti" (es. diamante, quarzo) sono insolubili

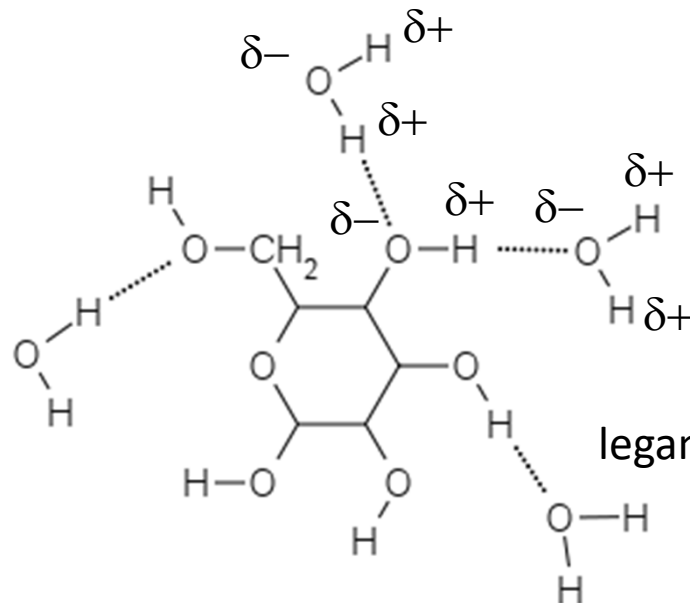
meccanismi di dissoluzione: soluti molecolari

soliti **polari**: solubilizzazione mediata da legami H o dipolo-dipolo

liquidi
(etanolo)



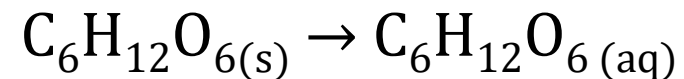
solidi
(glucosio)



solvatazione

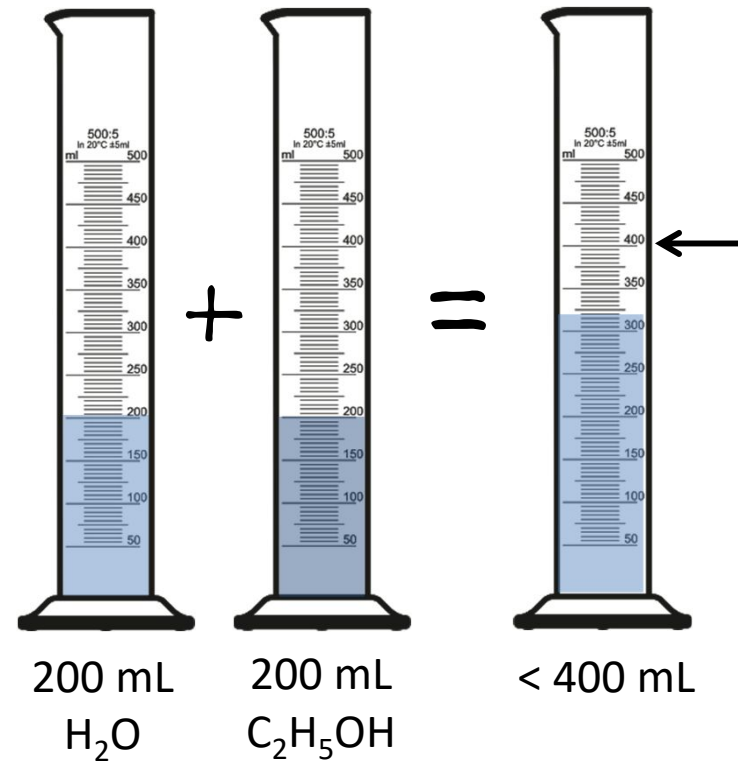
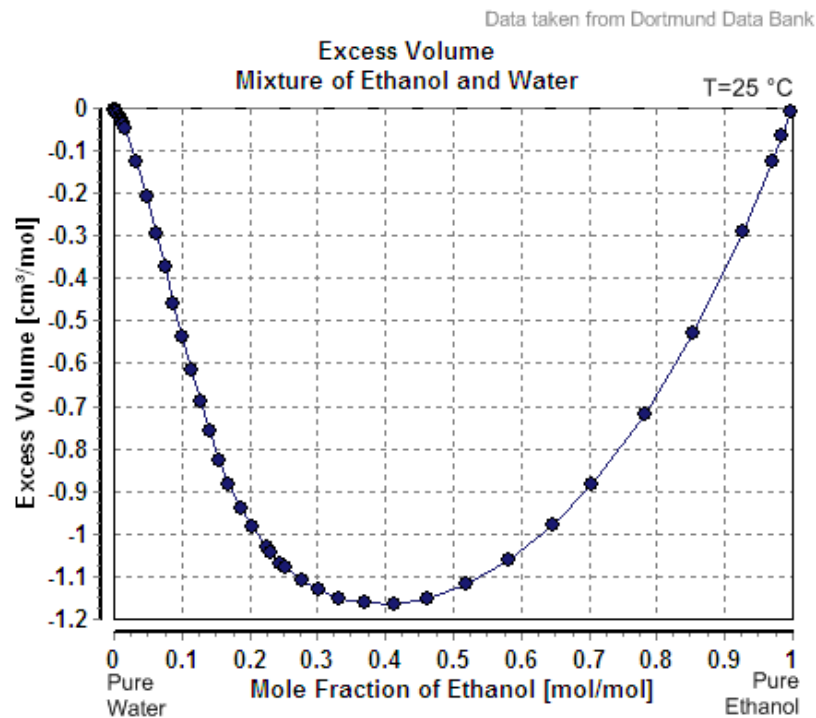
*le molecole di solvente
circondano la molecola
di soluto*

notazione:



meccanismi di dissoluzione: soluti molecolari

i volumi non sempre sono addittivi

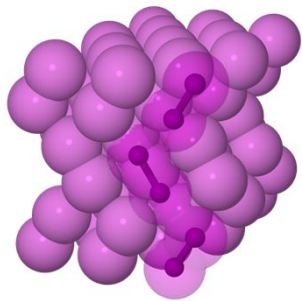


slides
delle lezioni
A. A. UNIFACIO

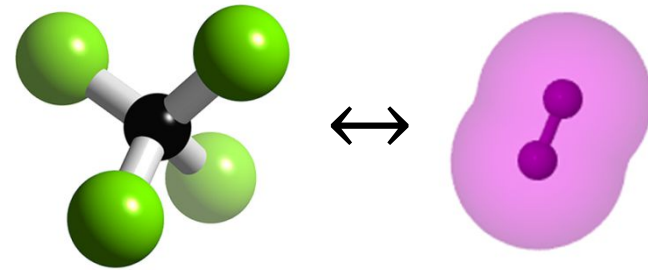
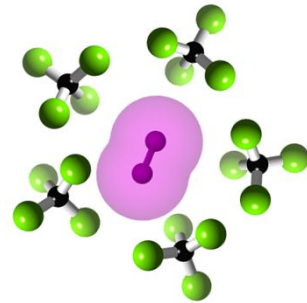
Università di Trieste
2020-21
A. A.

meccanismi di dissoluzione: soluti molecolari

soliti **apolari**: solubilizzazione mediata da **forze di London**

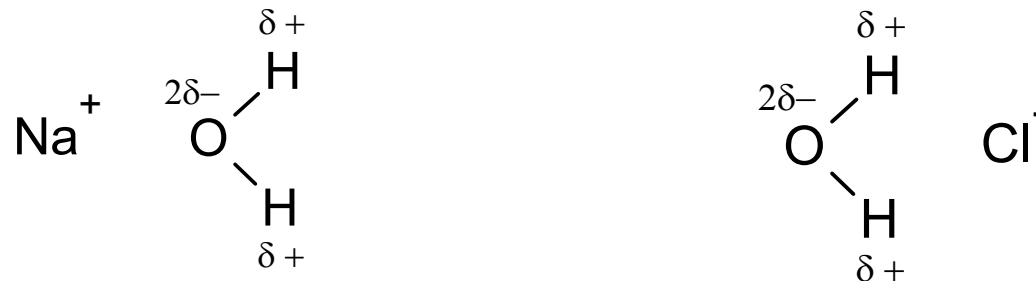


*esempio iodio
molecolare*



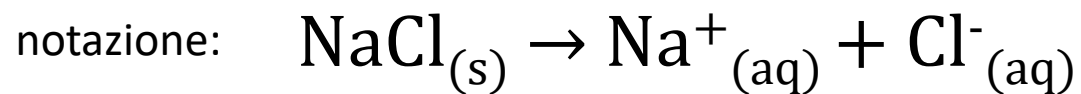
meccanismi di dissoluzione: soluti ionici

soluti **ionici**: solubilizzazione mediata da forze **ione-dipolo**

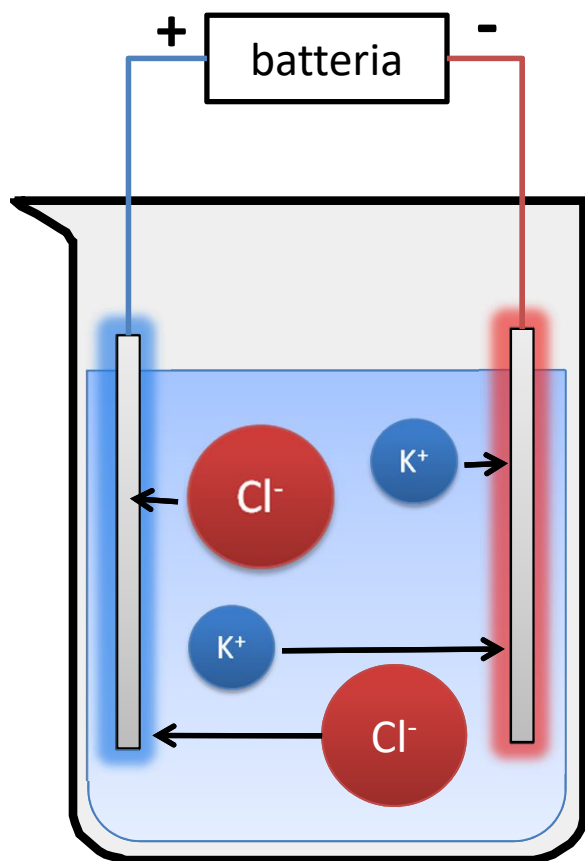
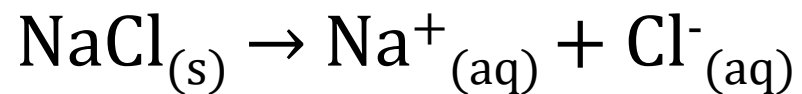


idratazione

*i.e. solvatazione se il
solvente è l'acqua*



soliti ionici: elettroliti



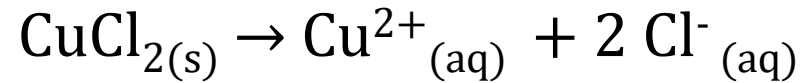
elettrolita

composto chimico che in fase liquida (in soluzione o fuso) si dissocia (totalmente o parzialmente) in due o più ioni

gli elettroliti, se sciolti in acqua, conducono la corrente elettrica

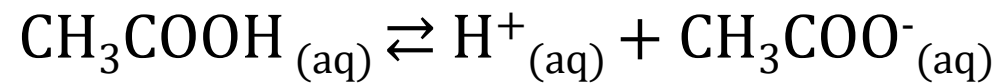
elettroliti forti e deboli

elettrolita forte
si dissocia completamente



di-cloruro di calcio (sale)

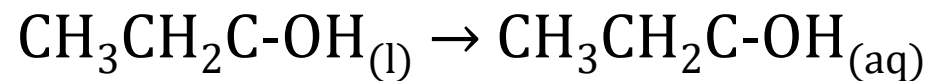
elettrolita debole
si dissocia parzialmente



acido acetico (acido debole)

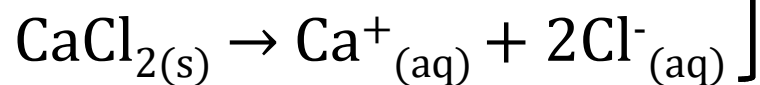
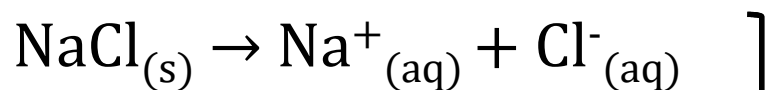
l'acido acetico è un elettrolita debole perchè non dissocia completamente in ione acetato ($\text{CH}_3\text{COO}^{-}$) e H^{+}

non elettrolita
non si dissocia

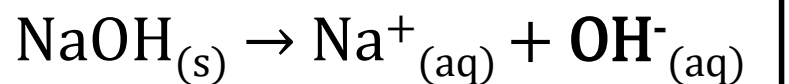
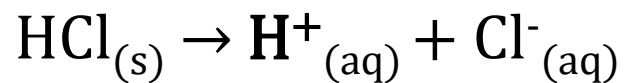


etanolo

elettroliti forti e deboli



composti ionici → elettroliti forti



acidi e basi forti → elettroliti forti

acidi e basi deboli → elettroliti deboli

la maggiorparte dei composti
molecolari che non sono acidi e
basi sono non-elettroliti

Acidi forti

HCl, HBr, HI

HNO₃

H₂SO₄

HClO₄

Basi forti

Idrossidi dei metalli
del Gruppo IA

concentrazione

*indica la quantità di soluto
disciolta nella soluzione*

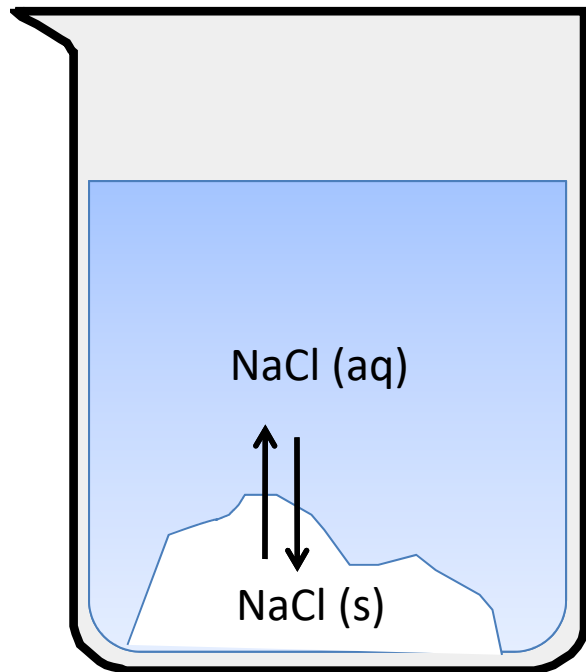
- **composizione percentuale**
 - in peso (g soluto su 100 g soluzione)
 - in volume (volume soluto su 100 volumi di soluzione)
 - peso/volume (g soluto su 100 ml di soluzione)
- **molarità M** – mol soluto / 1 litro di soluzione
- molalità m – mol soluto / 1000 g di solvente
- frazione molare χ – moli soluto / moli totali
- parti per milione ppm

notazione molarità: $[\text{Na}^+] = 3 \text{ M} = 3 \text{ mol/L}$

M dipende da T \leftrightarrow m non dipende da T

M \leftrightarrow densità \leftrightarrow m

solubilità



soluzione satura

*soluzione che ha una concentrazione di soluto pari a quella presente in soluzioni in equilibrio con del soluto indisciolto (i.e. “**corpo di fondo**” nel caso di un solido), a determinate T e p .*

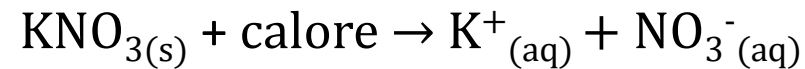
solubilità

concentrazione di un dato soluto in una soluzione satura (i.e. massima concentrazione ottenibile per un dato soluto in un dato solvente a date T e p)

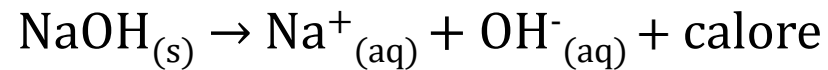
solubilità e temperatura



processo ENDOTERMICO



processo ESOTERMICO



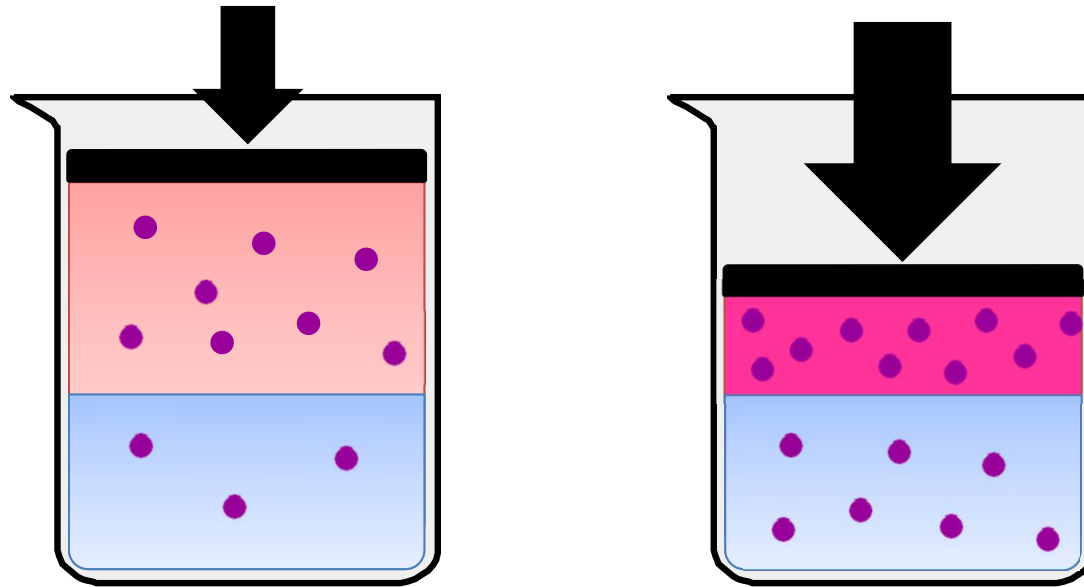
La solubilità di un solido dipende dalla temperatura, e può aumentare o diminuire con la temperatura

Dipende se il processo di dissoluzione assorbe o rilascia calore

in genere la solubilità di
un gas in acqua diminuisce
con la temperatura



solubilità e pressione – legge di Henry



*la solubilità di un gas è direttamente
proporzionale alla sua pressione parziale
nella fase gassosa soprastante la soluzione*

$$S = K_H \cdot p$$

K_H costante di Henry, dipende da
soluto, solvente e T

le proprietà colligative

come cambiano le proprietà fisiche di una soluzione rispetto a soluto e solvente puri?

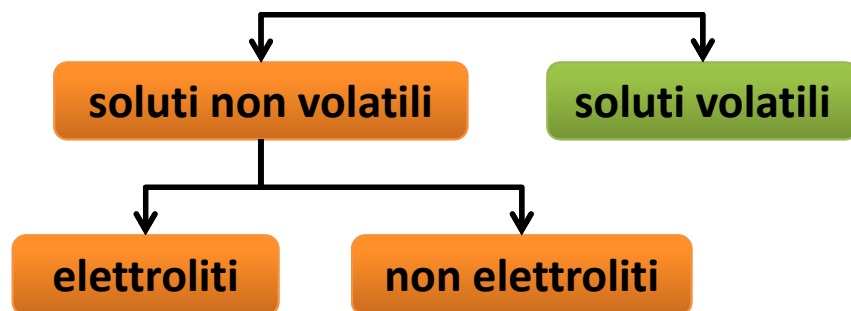
proprietà colligative

proprietà fisiche delle soluzioni che dipendono esclusivamente dal numero di particelle di soluto presente (molecole, o ioni) e non dalla loro natura chimica

lat. “colligare”, legare insieme;
tutte le soluzioni, a prescindere dalla natura chimica dei soluti, sono legate tra loro nell’averle le stesse proprietà

- abbassamento tensione vapore
- innalzamento ebullioscopico
- abbassamento crioscopico
- pressione osmotica

diversi tipi di soluto

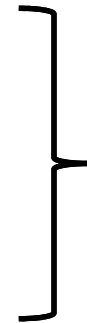


soluzioni ideali

soluzioni per le quali la dissoluzione del soluto nel solvente non comporta nessun rilascio o sottrazione di calore, ossia senza variazione di temperatura per il sistema

- nessuna ΔT
- nessuna ΔV

soluto \leftrightarrow soluto
solvente \leftrightarrow solvente
solvente \leftrightarrow soluto



interazioni
aventi stessa
forza

legge di Raoult (caso di un soluto non volatile)

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

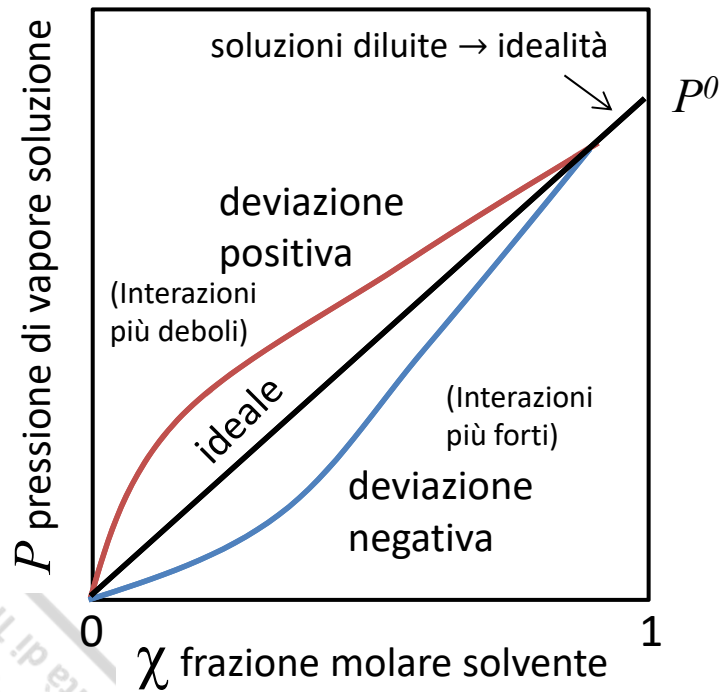
$$P = P^0 \cdot \chi_{\text{solvente}}$$

pressione di
vapore della
soluzione

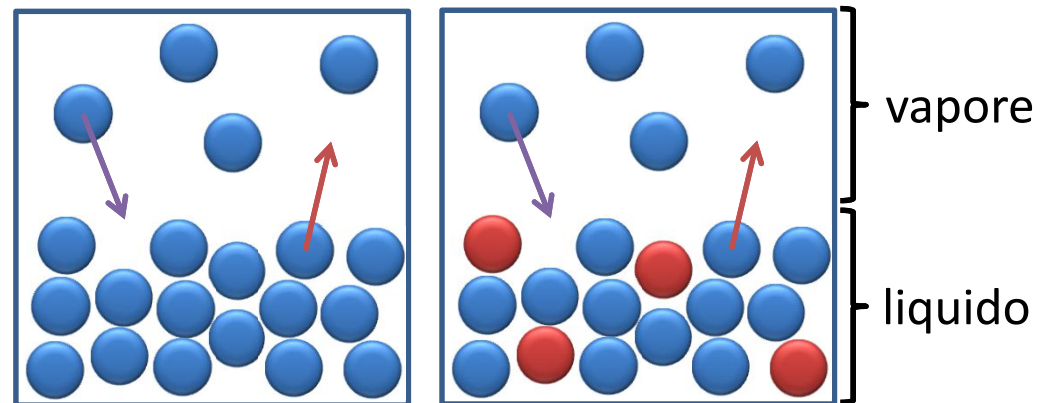
pressione di
vapore del
solvente puro

frazione molare
del solvente

$$\chi_A = \frac{\text{moli}_A}{\text{moli totali}}$$



interpretazione molecolare:



A. A.
2020-21
Università di Trieste

legge di Raoult (caso di un soluto non volatile)

$$P = P^0 \cdot \chi_{\text{solvente}}$$

↑ ↑ ↑

pressione di pressione di frazione molare
vapore della vapore del del solvente
soluzione solvente puro

$$\chi_A = \frac{\text{moli}_A}{\text{moli totali}}$$

$$\Delta P = P - P^0 = P^0 \cdot \chi_{\text{solv}} - P^0$$

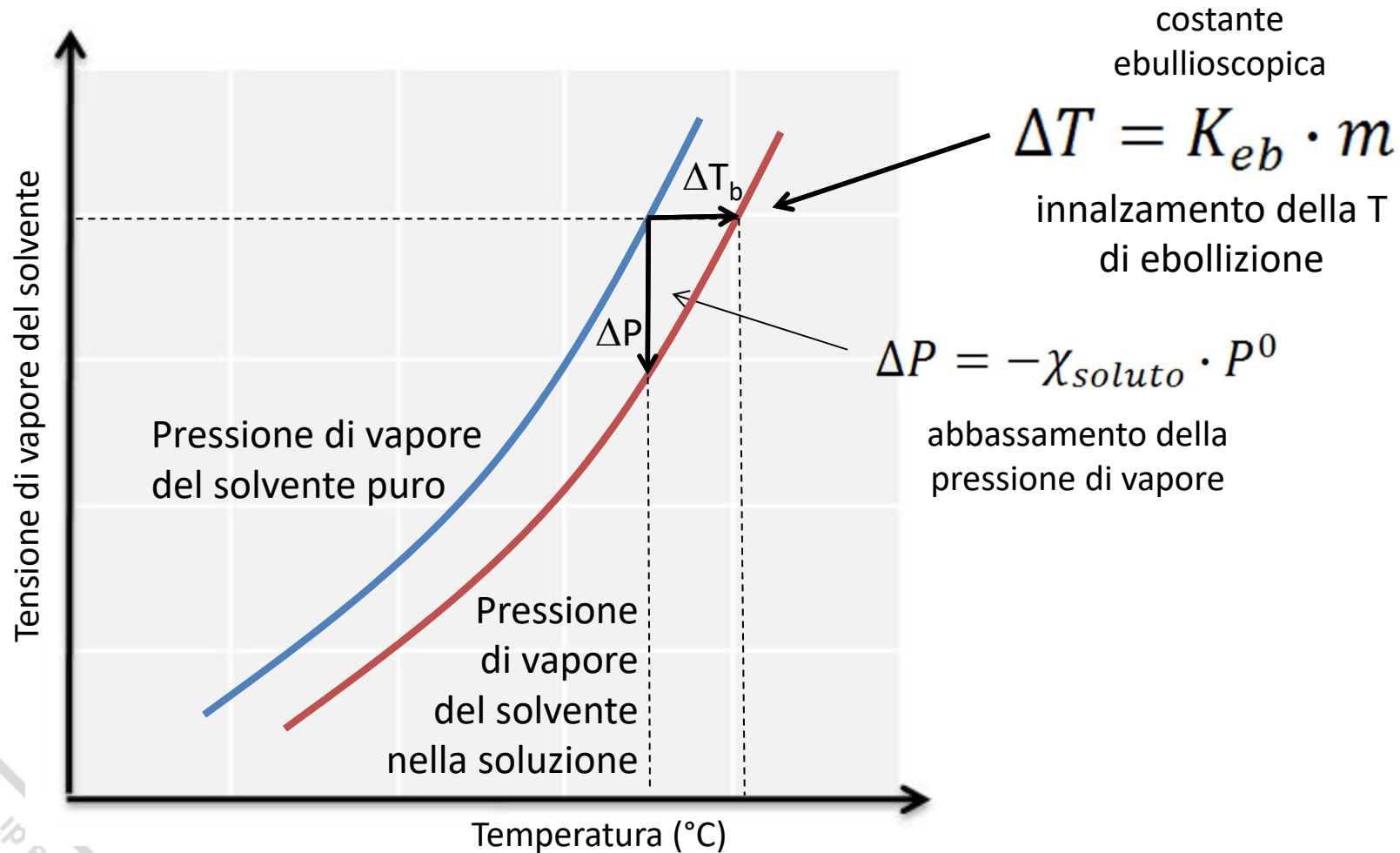
$$\Delta P = P^0 \cdot (\chi_{\text{solv}} - 1) = -\chi_{\text{soluto}} \cdot P^0$$

$$\Delta P = -\chi_{\text{soluto}} \cdot P^0$$

*l'abbassamento della pressione di
vapore è proporzionale alla frazione
molare di soluto*

innalzamento ebullioscopico...

è una conseguenza dell'abbassamento della pressione di vapore

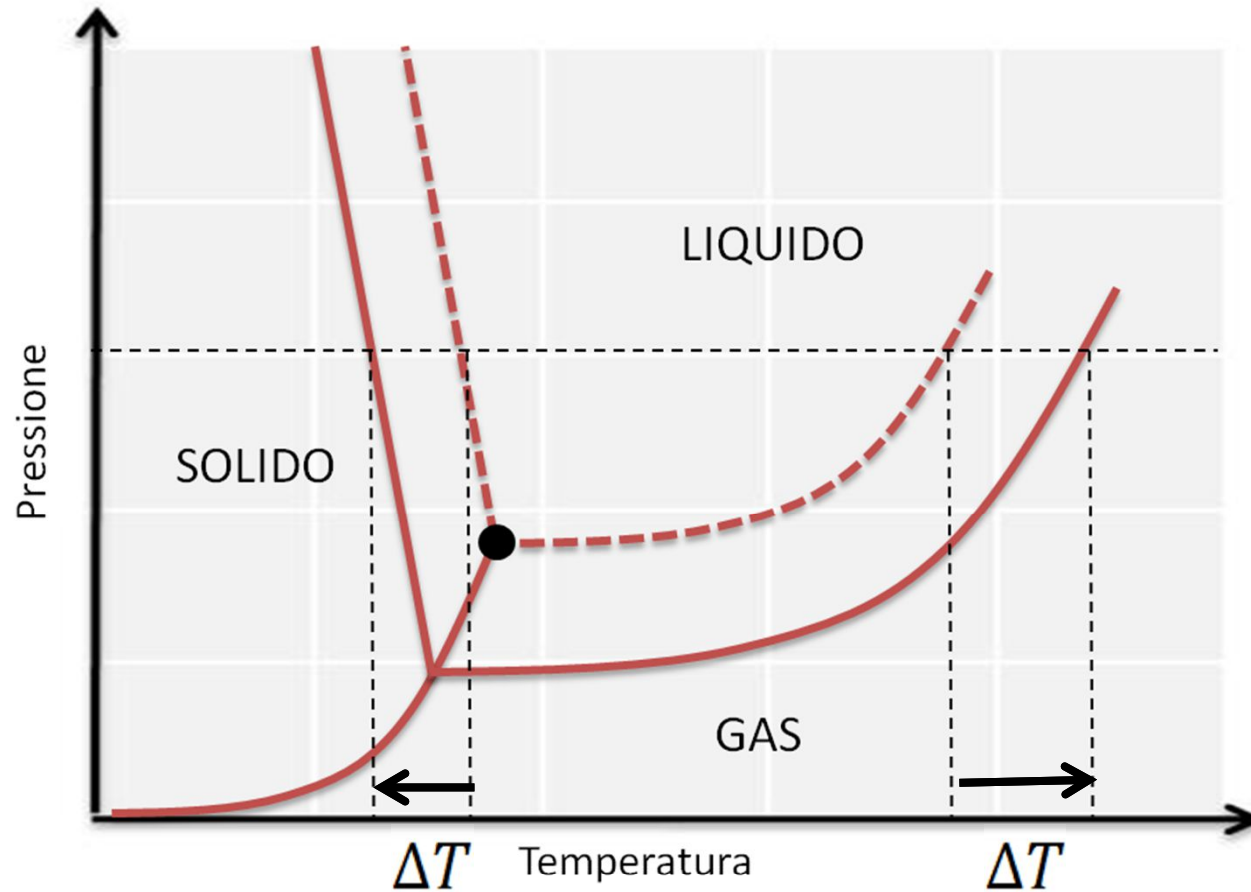


slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

Università di Trieste
2020-21
A. A.

... e abbassamento crioscopico

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



costante
crioscopica

$$\Delta T = -K_{cr} \cdot m$$

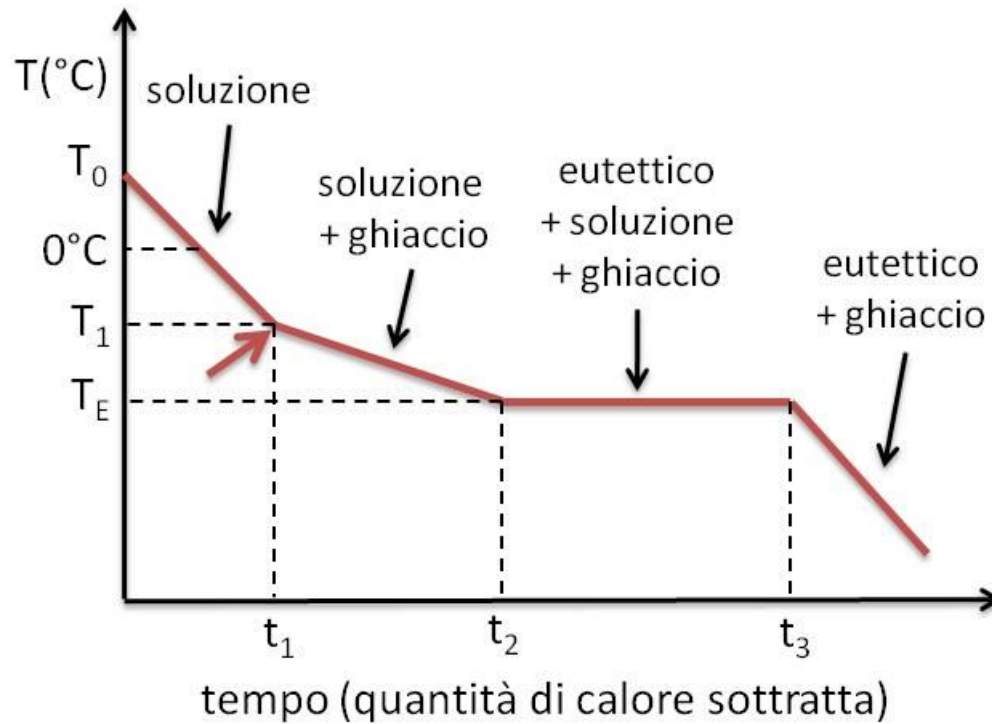
abbassamento della T
di congelamento

$$\Delta T = -K_{cr} \cdot m$$

$$\Delta T = K_{eb} \cdot m$$

A.A.
2020-21
Università di Trieste

raffreddamento di una soluzione



**una soluzione non presenta
un punto di congelamento
definito in modo netto**

*da t_1 a t_2 cambia la
concentrazione della soluzione!*

eutettico

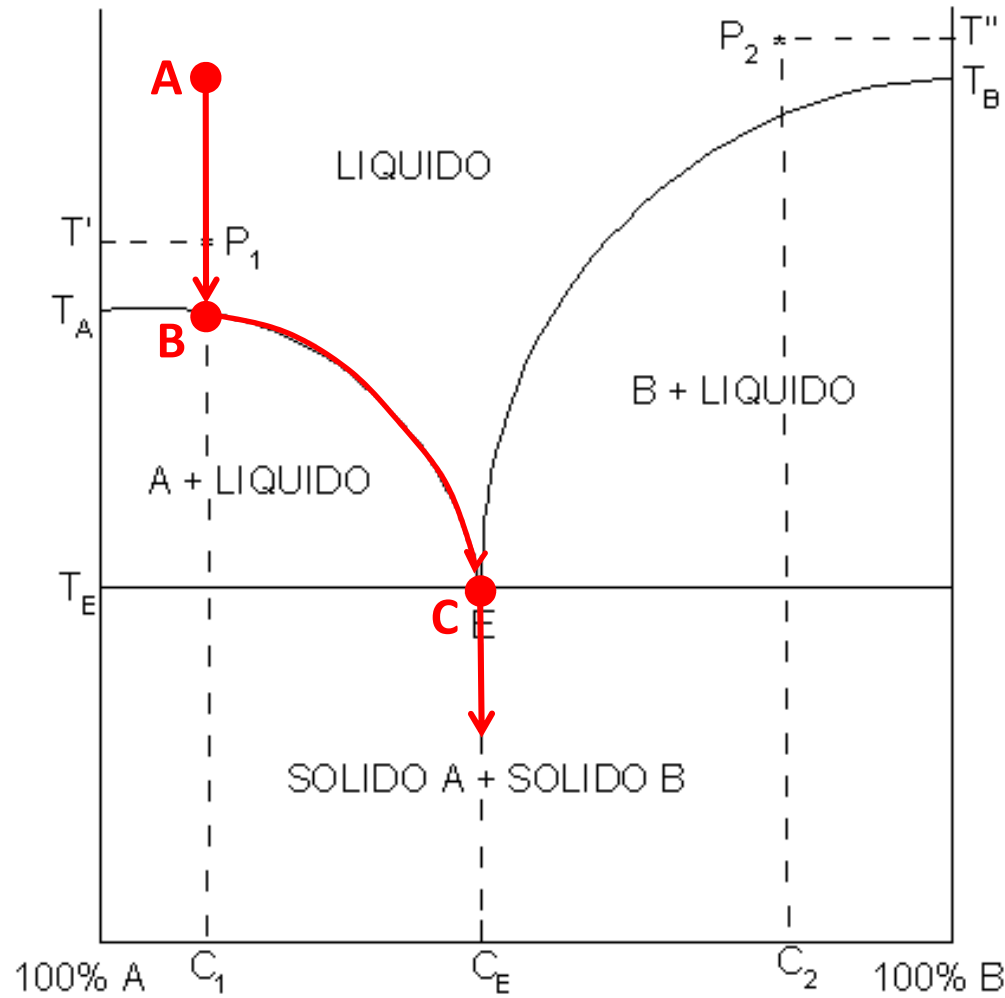
*massa solida costituita dall'insieme
dei cristalli di solvente e soluto*

concentrazione eutettica

*concentrazione della soluzione da
cui si separa l'eutettico alla T_E*

diagramma di stato di una miscela binaria

slides
delle lezioni
A. A. UNIFACIO



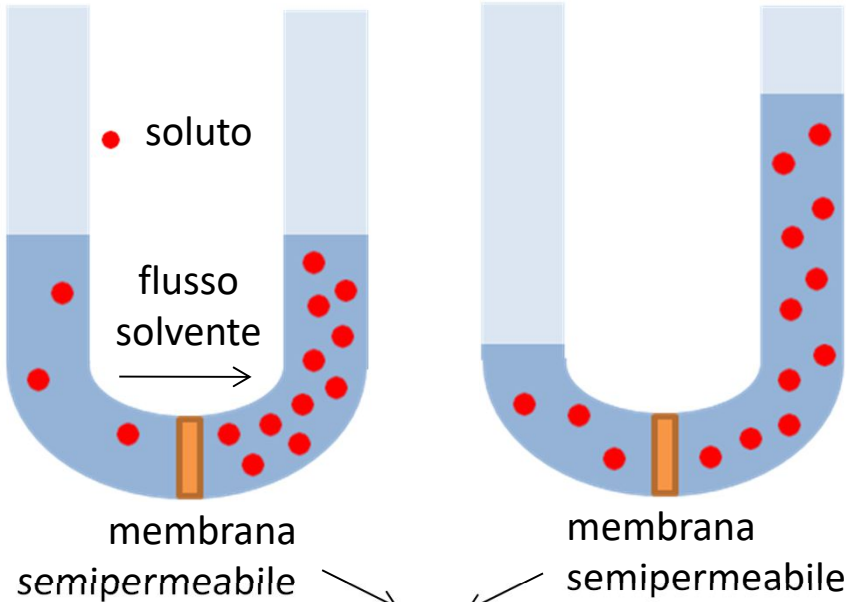
A. A.
2020-21
Università di Trieste

osmosi

soluzione diluita

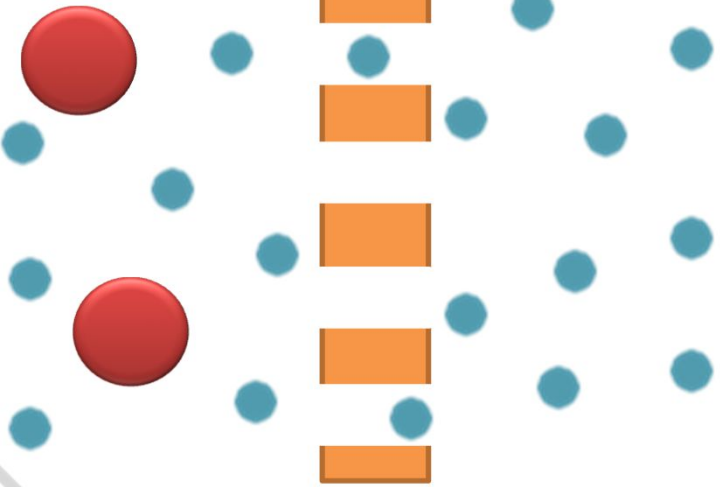


soluzione concentrata

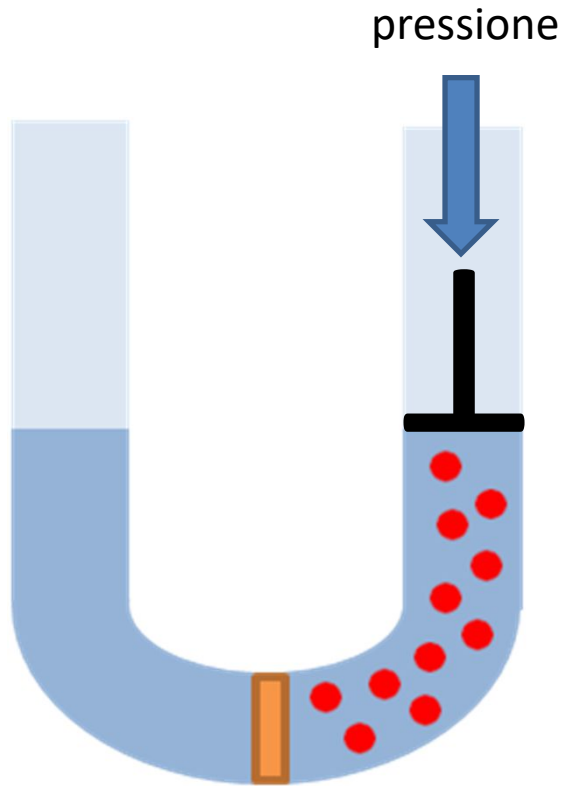


osmosi

migrazione spontanea del solvente attraverso una membrana semipermeabile dalla soluzione più diluita a quella più concentrata



pressione osmotica



pressione osmotica

pressione che è necessario esercitare per fermare il flusso osmotico

$$\Pi = C R T$$

↑
pressione osmotica

↑
concentrazione molare

proprietà colligative ed elettroliti

$$\Delta T = K_{eb} \cdot m$$

$$\Delta T = -K_{cr} \cdot m$$

$$\Pi = C R T$$

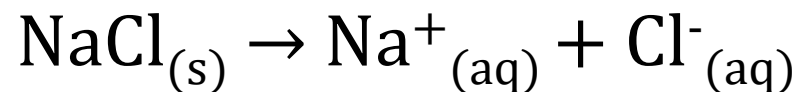
dipendono da M, m ossia dal numero TOTALE di moli di soluto

per elettroliti si applica un fattore correttivo
nel caso di elettroliti forti:

$$m \rightarrow i \cdot m$$

$$C \rightarrow i \cdot C$$

i: numero di ioni dissociati



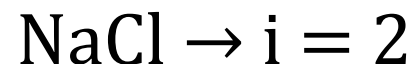
1 mole
NaCl

1 mole
Na⁺

1 mole
Cl⁻



totale di 2 moli



proprietà colligative ed elettroliti

$$\Delta T = K_{eb} \cdot m$$

$$\Delta T = -K_{cr} \cdot m$$

$$\Pi = C R T$$

dipendono da M, m ossia dal numero TOTALE di moli di soluto

per elettroliti si applica un fattore correttivo nel caso di elettroliti forti:

$$m \rightarrow i \cdot m$$

$$C \rightarrow i \cdot C$$

i: coefficiente di Van't Hoff

$$i = 1 + \alpha(n - 1)$$

grado di
dissociazione
(tra 0 e 1)

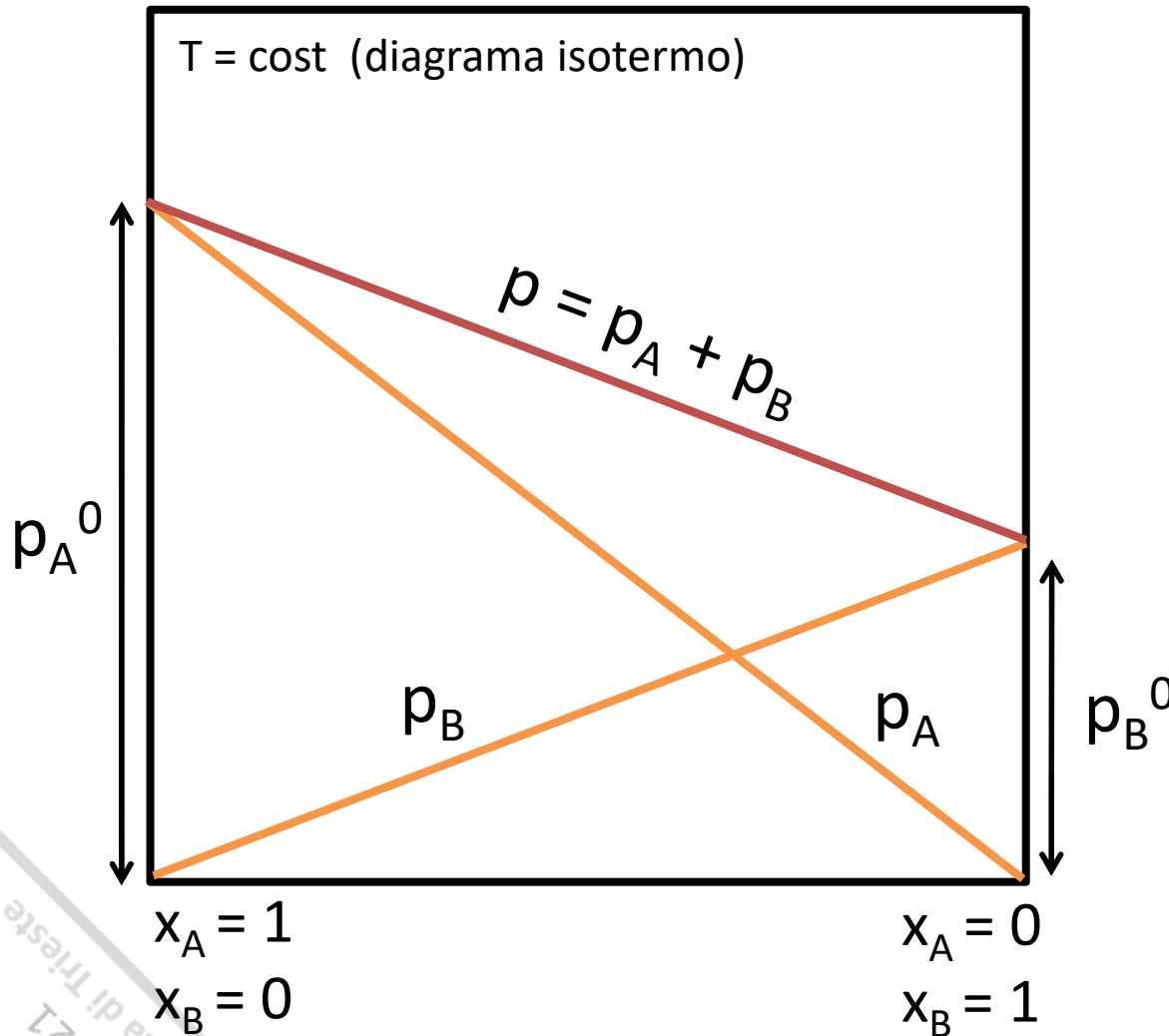
numero di ioni
costituenti
l'elettrolita

$$\alpha = 1 \rightarrow i = n \quad \text{elettroliti forti}$$

$$\alpha = 0 \rightarrow i = 1 \quad \text{non-elettroliti}$$

legge di Raoult (caso di un soluto volatile)

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



$$P_A = \chi_A \cdot P_A^0$$

$$P_B = \chi_B \cdot P_B^0$$

la pressione di vapore di ciascuna specie è proporzionale alla sua frazione molare

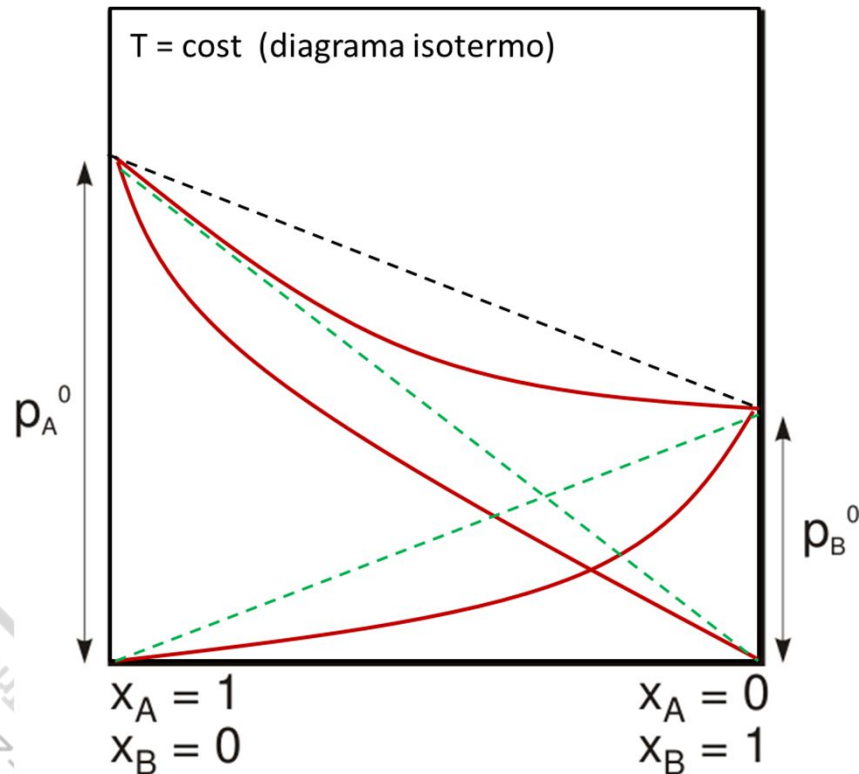
A.A.
2020-21
Università di Trieste

legge di Raoult (caso di un soluto volatile)

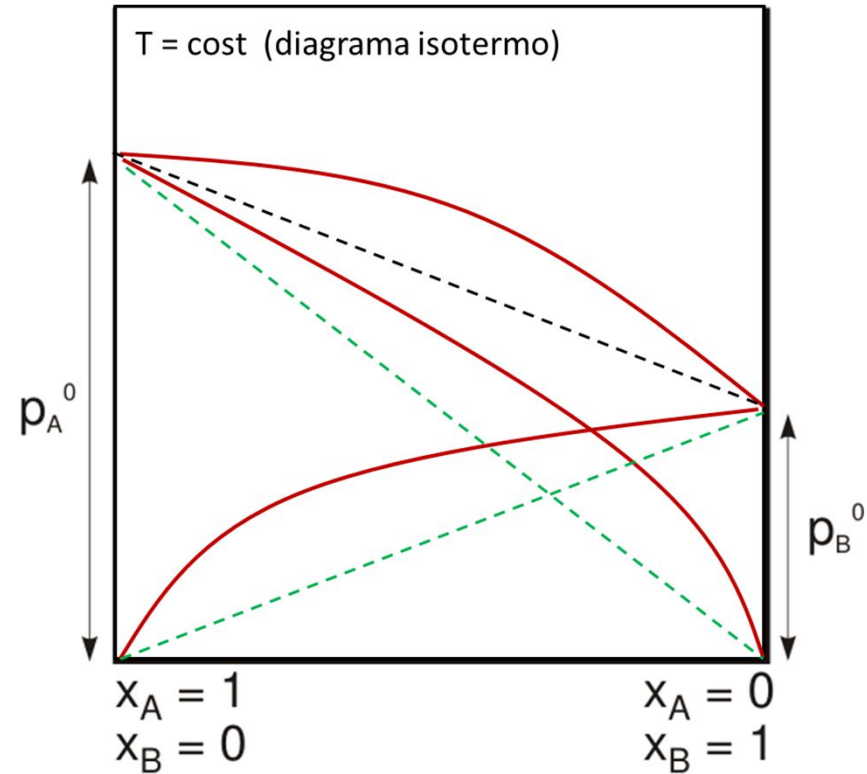
deviazioni dal comportamento ideale

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

(deviazioni negative;
sviluppo di calore;
interazioni più forti)



(deviazioni positive;
assorbimento di calore;
interazioni più deboli)

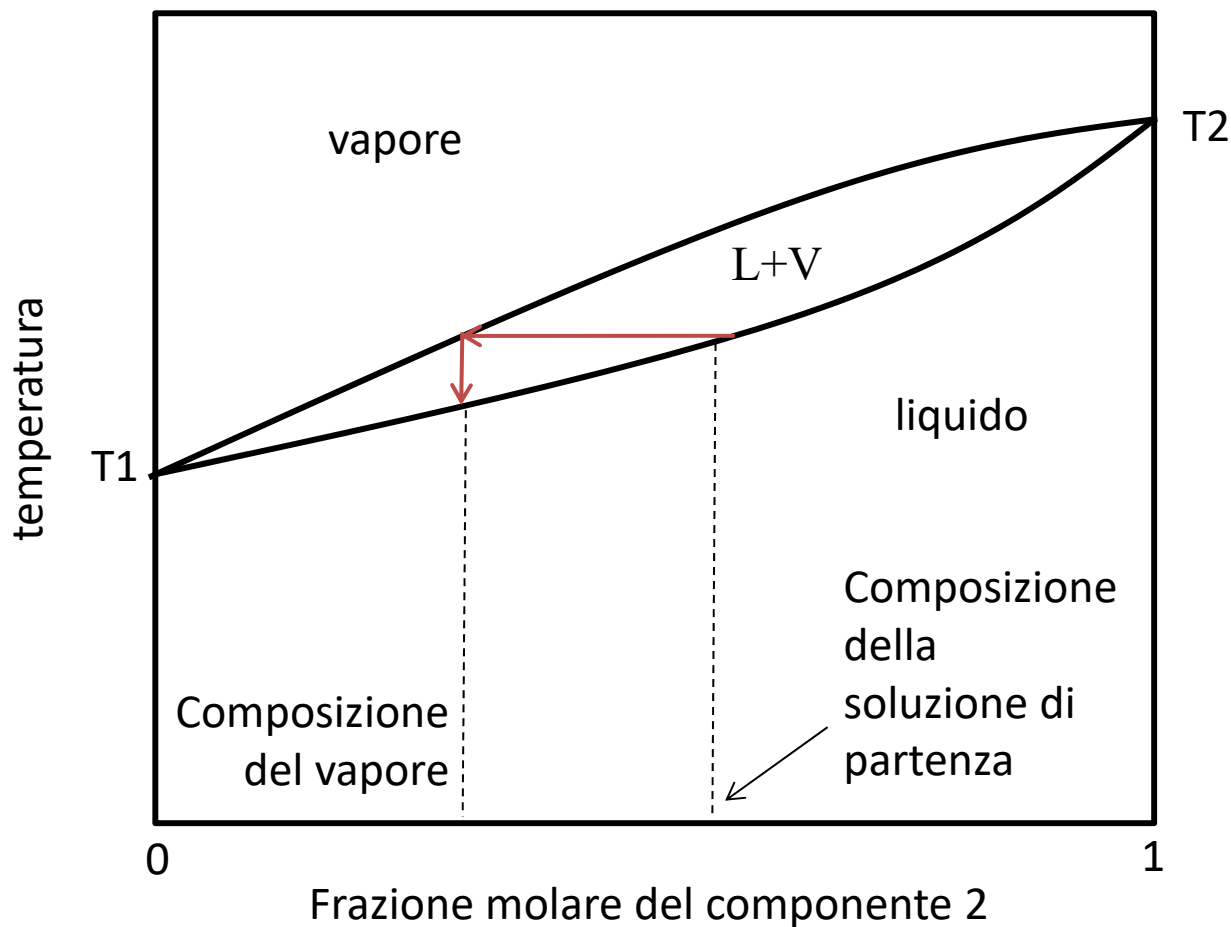


Universit a
2020-21
A. A. Trieste

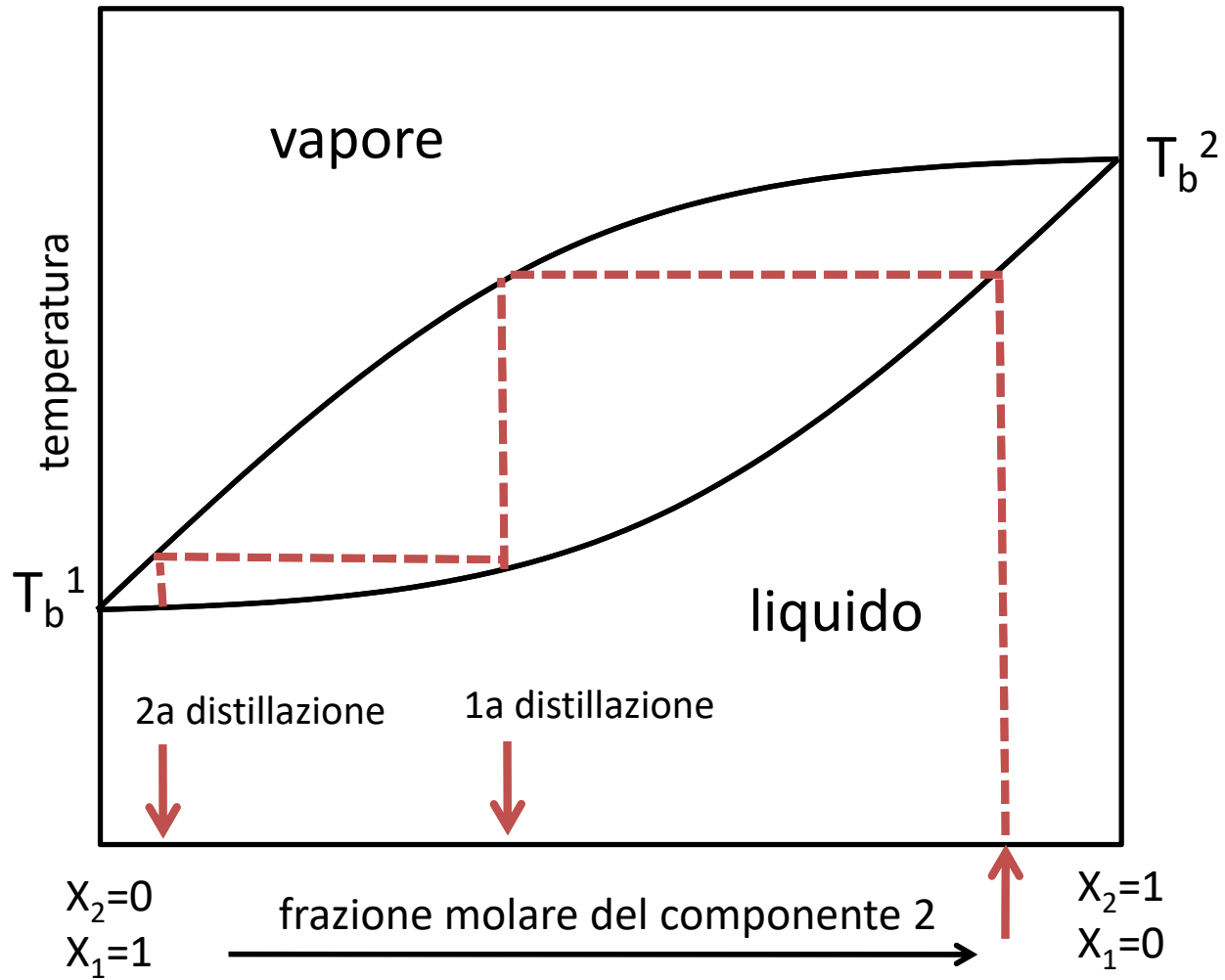
distillazione

*la fase liquida è in equilibrio con la fase vapore
più ricca del componente più volatile*

diagramma di stato "a lente" – isobaro (P cost)



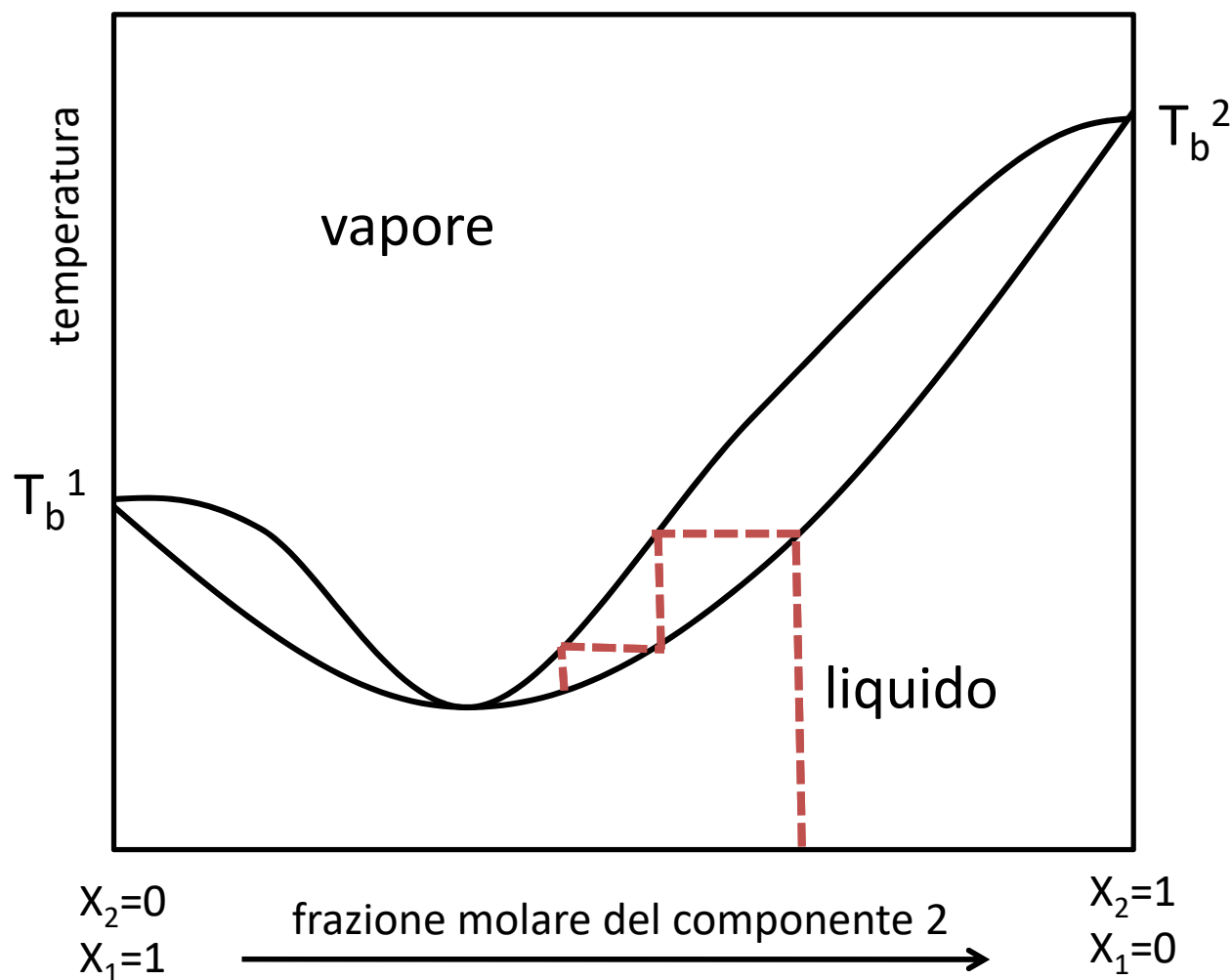
distillazione



miscele azeotropiche

miscele di due liquidi completamente miscibili nelle quali i componenti sono presenti secondo definite percentuali per le quali il vapore ha la stessa composizione del liquido

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



A. A.
2020-21
Università di Trieste

sospensioni colloidali

colloide

miscela di due o più sostanze in cui una fase è sospesa, sotto forma di piccolissime particelle, in una seconda fase

